

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-057668

(43)Date of publication of application : 12.03.1988

(51)Int.Cl.

C08L 77/00

C08L 23/26

C08L 51/06

(21)Application number : 61-203494

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29.08.1986

(72)Inventor : OKANO TOMIAKI

ITO MASAHARU

URABE HIROSHI

KAWAI MICHIO

## (54) AMORPHOUS POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. having excellent rigidity, dimensional stability, resistance to heat and impact, etc., consisting of an amorphous polyamide and a specified modified ethylene copolymer.

CONSTITUTION: A diamine (a) (e.g., hexamethylene-diamine) is polycondensed with a dicarboxylic acid and/or lactam (b) (e.g., isophthalic acid) to obtain an amorphous polyamide (A) having a glass transition temp. (differential scanning calorimetry) of not lower than 150° C and heat of fusion of not higher than 1cal/g as measured with a differential scanning calorimeter when the resin is molten, quenched with liquid nitrogen and heated at a heating rate of 16° C/min. Separately, a copolymer (c) of ethylene with a 3C or higher  $\alpha$ -olefin (e.g., propylene) is reacted with 0.05W1.5wt% [based on the amount of the component (c)]  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid (derivative) (d) (e.g., maleic anhydride) to obtain a modified ethylene copolymer (B) having a crystallinity index of 1W35% and an MI of 0.01W50. 60W90pts.wt. component A is blended with 40W10pts.wt. component B.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-57668

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 L 77/00  
23/26  
51/06

識別記号

LQS  
LCV  
LLE

庁内整理番号

6561-4J  
7602-4J  
6681-4J

④ 公開 昭和63年(1988)3月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アモルフアスポリアミド樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-203494

⑯ 出 願 昭61(1986)8月29日

⑰ 発 明 者 岡 野 臣 明 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 伊 藤 雅 春 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 浦 部 宏 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 川 井 道 生 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式  
会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## J 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はポリアミド樹脂組成物に関するものであり、詳しくは特定のアモルフアスポリアミド及び特定の変性エチレン共重合体からなる耐熱性、剛性、耐衝撃性、寸法安定性等の性質を兼ね備えた樹脂組成物に関するものである。

## 〔従来の技術〕

近年、自動車用材料の分野では、軽量、防錆性、易成形性等の理由で、プラスチック化が推し進められている。プラスチックの中でもエンジニアリングプラスチックであるポリアミドは優れた耐熱性、強度、耐薬品性等を有することから幅広く使用されている。

また、比較的耐衝撃性を必要とする場合には、ポリアミドに各種強靱化剤を添加した組成物が使用されている。

ところで最近では、自動車の外装すなわちフェンダー、ドアパネル、バンパー等のプラスチック化が行なわれようとしているが、かかる外装

## I 発明の名称

アモルフアスポリアミド樹脂組成物

## J 特許請求の範囲

- (1) 示差走査熱量計により求めたガラス転移温度が150℃以上であるアモルフアスポリアミドと、エチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体に $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸誘導体を前記共重合体にグラフト反応させた変性エチレン共重合体とからなるアモルフアスポリアミド樹脂組成物。
- (2) アモルフアスポリアミド60～90重量部と、変性エチレン共重合体40～10重量部とからなる特許請求の範囲第1項記載のアモルフアスポリアミド樹脂組成物。

用材料として、従来のポリアミドの強靱化組成物を使うことは困難である。というのは、外装用材料は塗装を施す場合が多いが、この際150℃程度の高温状態に置かれた場合、材料が変形してしまふ。また外装用材料には高度な寸法精度が要求されるが、従来のポリアミド強靱化組成物は成形収縮率が大い為、寸法精度を出しにくい。これらの理由から自動車外装用材料として用いるには難点があつた。

#### 〔発明の目的〕

本発明者らは、以上の点を鑑み耐熱性、寸法精度等に優れた材料について鋭意検討した結果、特定のアモルフアスポリアミドと特定の変性エチレン共重合体からなる組成物が、上記従来技術の問題点を解決できることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、示差走査熱量計により求めたガラス転移温度が150℃以上であるアモルフアスポリアミドと、エチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体に $\alpha$ , $\beta$ -不飽

和ジメタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン等を使用することができる。

また、かかるポリアミドの原料となるジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ジカルボキシナフタレン等を使用することができる。

更にかかるポリアミドの原料となるラクタムとしては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム等を使用することができる。

これらの成分からなるポリアミドのうち本発明に用いることのできるアモルフアスポリアミドは、示差走査熱量計で測定したガラス転移温度が150℃以上であることが必要である。すなわち150℃未満では得られる組成物の耐熱性が低く、塗装工程において変形が起こつてしまふ。

これらの成分からなるポリアミドのうち上記

和カルボン酸またはその酸誘導体を前記共重合体にグラフト反応させた変性エチレン共重合体とからなるアモルフアスポリアミド樹脂組成物に存する。

#### 〔発明の構成〕

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用し得るアモルフアスポリアミドとは、一種以上のジアミン及び一種以上のジカルボン酸及び/またはラクタムを出発原料として重縮合反応により得られるポリアミドであり、示差走査熱量計で測定した場合、一旦熔融した樹脂を液体窒素で急冷後、16℃/分で再昇温させた時にあらわれる融解熱が1.0 cal/g以下のポリアミドである。

かかるポリアミドの原料となるジアミンとしては、ブタレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、パラアミノシクロヘキ

条件を満足するものの代表例としては、ヘキサメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、イソフタル酸、テレフタル酸を主成分とする共重合ポリアミド(6I/6T/MXD-I/MXD-T)、ヘキサメチレンジアミン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソフタル酸、テレフタル酸を主成分とする共重合ポリアミド(6I/6T/DMPACM-I/DMPACM-T)、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソフタル酸、 $\omega$ -ラウロラクタムを主成分とする共重合ポリアミド(DMPACM-I/12)等を挙げることができる。

これらのポリアミドは、ジアミンとジカルボン酸からなるナイロン塩又はその水溶液に、必要に応じてラクタムを加えいわゆる熔融重合法によつて得ることができる。必要に応じて重合する際にモノアミンやモノカルボン酸に代表される重合末端停止剤やリン酸エステル等の熱安定剤、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、顔料等を配合すると

とができる。

本発明本法においては、アモルフアスポリアミドの耐衝撃性を向上させるために、エチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体（以下、このものを未変性エチレン共重合体という）に $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸誘導体を未変性エチレン共重合体に対し0.05～1.5重量%グラフト反応させた結晶化度1～35%、メルトインデックス（以下MIという）0.01～50の変性エチレン共重合体を用いる。未変性エチレン共重合体の共重成分である炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、デセン-1、4-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1等を挙げることができ、プロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1がとくに好ましい。未変性エチレン共重合体にグラフト<sup>重合</sup>させる $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸誘導体（以下これらを総称して単に $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸という）としては、アクリル酸、メタクリル酸、マ

レイン酸、フマル酸あるいは前記酸のエステルまたは酸無水物等を挙げることができる。これらの中では無水マレイン酸がとくに好ましい。未変性エチレン共重合体にグラフト反応させる $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸の量は、多過ぎても少な過ぎてもアモルフアスポリアミドの耐衝撃性を向上させるのに有効でない。更に、多過ぎる場合には、ポリアミドに添加した際ポリアミドが黄色乃至赤色に着色するという問題がある。従つて、グラフト反応させる量は前記範囲内にすることが必要であり、好ましくは0.1～1重量%の範囲である。なお、ここでグラフト反応とは未変性エチレン共重合体の一部または全部が $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸のモノマーまたはポリマーと化学的に結合することを意味する。

一方、変性エチレン共重合体の結晶化度は前記範囲にあることが必要である。好ましくは1～30%の範囲である。前記範囲より高過ぎても低過ぎても、ポリアミドの耐衝撃性を向上させるのに有効ではない。同様の理由により、変

性エチレン共重合体のMIは前記範囲にあることが必要であり、好ましくは0.1～20の範囲である。ここで結晶化度はジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス第XVII巻（1955）第17～26頁の記載に準じX線法で測定した値を採用する。また、MIはASTM ~~D-1338~~ ~~57T~~（190℃で測定）に従つて測定した値を採用する。

このような変性エチレン共重合体は、常法に従つて例えば結晶化度1～35%、MI 0.01～50の未変性エチレン共重合体に $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸を添加し、普通150～300℃で熔融混練することにより容易に製造できる。熔融混練に際してはスクリュウ型押出機がよく用いられる。勿論、グラフト反応を効率よく生起させるために、 $\alpha, \alpha'$ -ビスーピーブチルパーオキシ- $\gamma$ -ジイソプロピルベンゼンのような有機過酸化物を未変性エチレン共重合体に対し0.001～0.05重量%用いてもよい。変性エチレン共重合体の原料となる前記結晶化度及び

MIを有する未変性エチレン共重合体としては、50モル%以上好ましくは80～95モル%のエチレンと50モル%以下好ましくは20～5モル%の炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとを共重合することより得られるものが挙げられる。このような未変性エチレン共重合体としてとくに好適なものとしては、三井石油化学工業株式会社よりタフマーの商標で市販されている一連のポリマー、例えばタフマーA4085、タフマーA4090、タフマーA2090等のタフマーAシリーズ（エチレン-ブテン-1共重合体）；タフマーP0280、タフマーP0480、タフマーP0680、タフマーP0880等のタフマーPシリーズ（エチレン-プロピレン共重合体）が挙げられる。

又本発明の効果を失わない範囲で変性エチレン共重合体に種々の改質剤を加えて用いることが出来る。即ち、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム、ポリブタジエン系ゴム、水素化ポリブタジエン-スチレンブロック共重合体、エテ

レンビニルエステル系共重合体、エチレンアクリル系エステル共重合体、エチレン/無水マレイン酸/エチルアクリレート共重合体、アクリル系ゴム、線状低密度ポリエチレン、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等である。

本発明の組成物は前記したようなアモルファスポリアミド/種以上と変性エチレン共重合体を溶融混練して製造する。

溶融混練は押出機、ブラベンダー等を用いて常法に従って行なうことができる。その際使用されるアモルファスポリアミドの量は全体の60〜90重量部である必要がある。

すなわち60重量部未満では、耐熱性、寸法安定性が不足し、また90重量部を超えると、耐衝撃性が不足する。

本発明によつて得られる樹脂組成物は目的に応じて前記成分以外に無機質フィラー、ガラス繊維、炭素繊維等周知の種々の添加剤を常法に従つて添加することができる。

#### (付) 熱変形温度 (HDT, °C)

ASTM D648 に準じ、4.6 kg 荷重にて測定

#### (イ) 成形収縮率(%)

射出成形片について測定した。

#### <アモルファスポリアミドの製造例>

##### 参考例 1

ビス-(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン 89部

70%ヘキサメチレンジアミン水溶液

115部

イソフタル酸 118部

テレフタル酸 59部

酢酸 0.96部

蒸留水 300部

を $N_2$ 雰囲気下オートクレーブに仕込み攪拌起用後昇温を開始した。圧力が2.5 kg/cm<sup>2</sup>に達したらオートクレーブのバルブを開き水を留出させ、濃縮を開始した。圧力を2.5 kg/cm<sup>2</sup>に保つたまま更に昇温を続けた。オートクレーブの内温が190°Cに達したとき、留出した水は330gであつ

た。この様にして得られた樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形等既知の成形方法により、フェンダー、ドアパネル、バンパー、ロッカーパネル、クォーターパネル、スポイラー等自動車車体部材に加工することができる。

#### [実施例]

以下参考例、実施例にて本発明を具体的に説明する。

尚、参考例中の「部」はすべて重量部である。

参考例、実施例中の各種物性は以下の様にして求めた。

#### (イ) ポリアミドの相対粘度 $\eta_{rel}$

オストワルド粘度計を用い98%濃硫酸の1重量%ポリマー溶液を25°Cで測定

#### (ロ) ガラス転移温度 $T_g$

示差走査熱量測定より求めた。

#### (ハ) 曲げ弾性率 (kg/cm<sup>2</sup>)

ASTM D790 に準じて測定

#### (ニ) 1/8 inch Ixod 衝撃強度 (kg·cm/cm)

ASTM D256 に準じて測定

た。ここでオートクレーブのバルブを閉じ、更に昇温を続けた。圧力が1.3 kg/cm<sup>2</sup>となつたら再びバルブを開き圧力を1.3 kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら水の留出を再開した。温度が260°Cに達したなら、放圧を行ない、圧力を大気圧とした後、更に500 Torrにて1時間減圧反応を行なつた。反応終了後 $N_2$ 加圧下得られたポリマーをオートクレーブから抜き出しベレット化した。

この様にして得られたポリマーの $\eta_{rel}=1.93$ 、 $T_g=180^\circ\text{C}$ であつた。

このポリマーを以下樹脂Aと呼ぶ。

#### 参考例 2

メタキシレンジアミン 56部

70%ヘキサメチレンジアミン水溶液 128部

イソフタル酸 197部

酢酸 1.07部

蒸留水 250部

をオートクレーブに仕込み、参考例1と同様に温度、圧力制御の下、重縮合反応を行なつた。得られたポリマーの $\eta_{rel}=2.02$ 、 $T_g=175^\circ\text{C}$

にてあつた。

このポリマーを以下樹脂 B と呼ぶ。

#### 参考例 3

参考例 1 におけるビスー (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタン 8 部を 5 部に 70% ヘキサメチレンジアミン水溶液 115 部を 142 部に変更した以外は参考例 1 と同様に温度、圧力制御の下重合反応を行なつた。

得られたポリマーの  $\eta_{rel} = 1.97$ 、 $T_g = 155^\circ\text{C}$  であつた。

このポリマーを以下樹脂 C と呼ぶ。

#### <変性エチレン共重合体の製造例>

##### 参考例 4

結晶化度 20%、MI 3.6 のブテン-1 含量 14 モル% のエチレン-ブテン-1 共重合体 100 部、少量のアセトンに溶解させた  $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス- $\epsilon$ -ブチルパーオキシ- $p$ -ジイソプロピルベンゼン 0.025 部及び無水マレイン酸 0.5 部をヘンシエルミキサー中でブレンドした。このブレンド物を内径 40 mm、 $L/D = 28$  の

押出機を用いて 230°C で押出し、ペレット化して、変性エチレン重合体を得た。

前記ペレットの一部を粉碎後、アセトンにて未反応無水マレイン酸をソックスレー抽出器にて 12 時間抽出した。このものを乾燥後プレス成形し、赤外スペクトルにて無水マレイン酸を定量したところ、0.43 重量% の無水マレイン酸がグラフト重合していることが判明した。

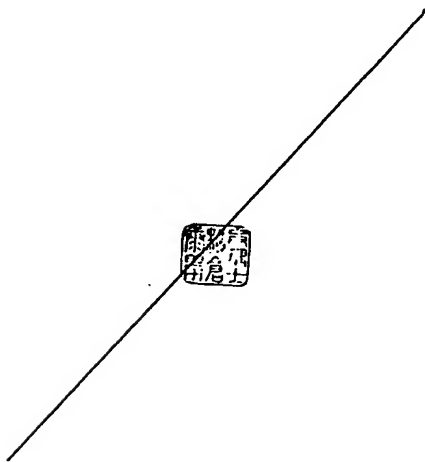
このポリマーを以下樹脂 E と呼ぶ。

#### 実施例 1~7、比較例 1~8

参考例 1、2、3 で合成されたアモルファスポリアミド (樹脂 A~C) と、結晶性 6 ナイロン (三菱化成機製、ノバミッド 1010J (商品名)、 $\eta_{rel} = 2.5$ 、 $T_g = 68^\circ\text{C}$  (樹脂 D と略す)) を用い所定の割合で参考例 4 の変性エチレン- $\alpha$  オレフィン共重合体 (樹脂 E) と配合した。

配合は池貝鉄工社製 PCM-30 2 軸混練押出機 (スクリュー 30 mm  $\phi$ 、 $L/D = 35$ ) を用い 260°C で行つた。配合ブレンド物の物性を

表 1 に示す。



	ナイロン成分 重量%	変性共成分 重量%	配合ブレンド物の性質			
			曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	$\eta_{inh}$ (dl/g)	HDT (°C)	成形収縮率 (%)
実施例 1	A 80	E 20	15000	8.5	172	0.6
2	A 70	E 30	14000	9.2	170	0.5
3	B 90	E 10	23000	13	168	0.5
4	B 80	E 20	14500	50	167	0.7
5	C 90	E 10	23500	20	166	0.5
6	C 80	E 20	14500	8.6	165	0.6
7	C 65	E 35	13000	N.B	160	0.5
比較例 1	A 100	0	22000	8	172	0.4
2	B 100	0	23500	7.5	170	0.4
3	C 100	0	28000	8	168	0.4
4	C 95	E 5	23000	9	168	0.6
5	C 50	E 50	6000	N.B	130	1.2
6	D 100	0	22000	6	170	1.1
7	D 80	E 20	14500	10.5	160	1.5
8	D 55	E 45	2500	9.5	50	1.7

〔發明の効果〕

以上記した様に本発明により得られるアモルフアスポリアミド樹脂組成物はポリアミドの強化組成物の特徴であるところの剛性（曲げ弾性率）と靱性（ $I_{\text{so}}$  衝撃強度）が優れているに加えて、耐熱性（ $HDT$ ）は高くまた成形収縮率は小さく寸法精度に優れており、自動車車体部材として用いるのに適している。

出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

氏名 / 姓